

Fungicides

Patent number: DE1024743

Publication date: 1958-02-20

Inventor: METZGER DR HORST; FLIEG DR OSKAR

Applicant: BASF AG

Classification:

- **international:** A01N51/00; A01N51/00;

- **european:** A01N51/00

Application number: DE1956B041534 19560825

Priority number(s): DE1956B041534 19560825

Also published as:

US2954314 (A1)

GB815538 (A)

FR1188542 (A)

Report a data error here

Abstract not available for DE1024743

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

THIS PAGE BLANK (USPTO)

DEUTSCHES PATENTAMT



AUSLEGESCHRIFT 1 024 743

B 41534 IVa/45 I

ANMELDETAG: 25. AUGUST 1956

BEKANNTMACHUNG
DER ANMELDUNG
UND AUSGABE DER
AUSLEGESCHRIFT: 20. FEBRUAR 1958

1

Es ist bekannt, daß Salze von N-Aryl-N-nitroso-hydroxylaminen fungicide Wirkung haben.

Es wurde gefunden, daß N-Nitrosohydroxylamine und deren Salze der allgemeinen Formel



5

in der R einen aliphatischen, araliphatischen oder cyclo-aliphatischen Rest und X Wasserstoff, ein Metall oder einen Ammoniumrest bedeutet, ausgezeichnete Fungicide sind, die die entsprechenden arylsubstituierten Verbindungen hinsichtlich ihrer Wirkung und Beständigkeit übertreffen.

Hochwirksame Substituenten R sind z. B. der Methyl-, Isopropyl-, Benzyl-, Butyl-, Cyclohexyl-, Cyclooctylrest. Als Substituent X sind außer Wasserstoff und Ammonium z. B. Alkylammonium oder Cycloalkylammonium und Metalle, wie beispielsweise Calcium, Barium, Aluminium, Blei, Silber, Kupfer, Zink, Quecksilber, Cer, Eisen, Nickel sowie Alkylquecksilber, Alkoxyalkylquecksilber, Arylquecksilber, Halogenquecksilber, geeignet.

Die N-Alkyl- und N-Cycloalkyl-N-nitroso-hydroxylamine eignen sich erfindungsgemäß zum Schutz von durch Schadpilze gefährdeten Substraten, wie Kulturpflanzen, Früchten, Papier, Textilien, Leim, Gerbstoff, Leder, Holz usw. Sie können je nach Löslichkeit und Verwendungszweck in an sich bekannter Weise in wässriger Lösung oder Dispersion, in Öl gelöst oder als ölige Lösung in Wasser emulgiert angewandt werden oder in Form von streu- und stäubefähigen Aufbereitungen im Gemisch mit Inertmaterialien, wie Talkum, Ton, Schiefermehl usw., zur Anwendung kommen. Den Aufbereitungen können Netzmittel, wie z. B. Alkyl- oder Arylsulfonate, und Haftmittel auf Basis von Harzen, Holzäthern, Wachsen usw. beigemischt werden.

Fungicide Mittel

Anmelder:

Badische Anilin- & Soda-Fabrik
Aktiengesellschaft, Ludwigshafen/Rhein

Dr. Horst Metzger, Ludwigshafen/Rhein,
und Dr. Oskar Flieg, Limburgerhof (Pfalz),
sind als Erfinder genannt worden

2

Die fungicide Wirksamkeit der Verbindungen wird in den nachstehenden Beispielen erläutert.

Beispiel 1

Feingemahlene Mischungen von Talkum mit steigenden Mengen Wirkstoff der in der Tabelle angegebenen Zusammensetzungen wurden unter Zusatz von Sporen des Schimmelpilzes Aspergillus niger auf die Oberfläche von Nähragar gestäubt, wobei auf je 1 cm^2 17 mg des jeweiligen Wirkstoff-Talkum-Sporen-Gemisches zur Anwendung kamen. Das Pilzwachstum wurde nach 5 Tagen Bebrütung bei 35° ermittelt. In der Tabelle 1 bedeutet:

- +++ volles Pilzwachstum; dichte, geschlossene Myceldecke,
- ++ leicht gehemmtes Pilzwachstum; dünne oder lückige Myceldecke,
- + stark gehemmtes Pilzwachstum; nur vereinzelt kleine Mycelinseln,
- Totalhemmung des Pilzwachstums.

Tabelle 1

Wachstum von Aspergillus niger

bei Verwendung von $\text{R} - \text{N} - \text{OX}$, worin

NO

R =	X =	Prozentgehalt der Wirkstoffmenge im Wirkstoff-Talkum-Gemisch						
		0,075	0,15	0,31	0,63	1,25	2,5	5
Isopropyl	Cyclohexylammonium	+++	+++	+++	++	-	-	-
Isopropyl	Kupfer	+++	+++	-	-	-	-	-
Cyclohexyl	Ammonium	+++	+++	-	-	-	-	-
Cyclohexyl	Calcium	+++	+++	++	-	-	-	-
Cyclohexyl	Kupfer(II)	+++	+++	+	-	-	-	-

709 880/405

BEST AVAILABLE COPY

R =	X =	Prozentgehalt der Wirkstoffmenge im Wirkstoff-Talkum-Gemisch						
		0,075	0,15	0,31	0,63	1,25	2,5	5
Cyclohexyl	Quecksilberchlorid (HgCl)	++	++	+	-	-	-	-
Cyclohexyl	Zink	+++	+++	+++	-	-	-	-
Cyclohexyl	Blei(II)	+++	+++	-	-	-	-	-
Cyclohexyl	Cyclohexylammonium	+++	+++	-	-	-	-	-
Cyclohexyl	Cer(III)	++	++	++	-	-	-	-
Cyclohexyl	Barium	++	++	++	-	-	-	-
Cyclooctyl	Ammonium	+++	+++	++	-	-	-	-
Cyclooctyl	Kupfer(II)	+++	+++	+++	+++	-	-	-
Cyclooctyl	Zink	+++	+++	++	-	-	-	-
Benzyl	Ammonium	+++	+++	-	-	-	-	-
Benzyl	Kupfer(II)	+++	+++	++	+	+	-	-
Vergleich:								
Phenyl	Ammonium	+++	+++	++	+	-	-	-
Phenyl	Kupfer(II)	+++	+++	+++	++	+	-	-
Phenyl	Zink	+++	+++	++	+	-	-	-

Kontrolle ohne Wirkstoff: + + +

Beispiel 2

Blätter von Weinreben in Töpfen wurden mit wässrigen Dispersionen eines feingemahlenen Gemisches aus 80 Gewichtsteilen des Kupfersalzes von N-Cyclohexyl-N-nitrosohydroxylamin und N-Isopropyl-N-nitrosohydroxylamin und 20 Gewichtsteilen Natriumligninsulfonat besprüht; im Vergleich dazu wurde die entsprechende Mischung des Kupfersalzes von N-Phenyl-N-nitrosohydroxylamin angewandt. Nach dem Antrocknen des Spritzbelages wurden die Blattunterseiten durch Aufsprühen einer

Sporenaufschwemmung der Rebenperonospora (*Plasmopara viticola*) infiziert. Zur Verschärfung der Infektionsbedingungen kamen die Pflanzen dann für 12 Stunden 35 in eine wasserdampfgesättigte Kammer bei 20°. Nach einer Verweilzeit von 8 Tagen im Gewächshaus bei zwischen 20 und 30° schwankenden Temperaturen wurden die Pflanzen zur Verstärkung des Sporenausbruchs wieder 40 für 12 Stunden in die oben bezeichnete feuchte Kammer gestellt. Die anschließende Auszählung der Sporenlager auf den Blattunterseiten ergab:

bei einer Konzentration der Spritzlösung von	% befallene Blätter nach Behandlung mit dem Cu-Salz von		
	N-Cyclohexyl-	N-Isopropyl-	N-Phenyl-
	N-nitrosohydroxylamin		
0,125 %	0,0	0,0	4,3
0,063 %	1,0	0,0	24,0
0,031 %	7,3	0,0	25,0
0,016 %	13,4	16,4	46,1

Kontrolle: 54,7.

Beispiel 3

30 g feines Gereibsel von Apfelsinenschalen wurden mit 120 g Wasser während 2 Stunden extrahiert. Von dem mit Wasser auf 1 l aufgefüllten und mit 30 g Agar ver- 65 setzten Filtrat wurden nach Sterilisation bei 100° je 3 cm³ in flacher Schicht in Petrischalen gegeben. Hierbei kamen auf die in jeder Schale enthaltenen 3 cm³ Agar je 0,2 cm³ Wirkstofflösung oder -dispersion der in der nachstehenden Tabelle 2 angegebenen Gehalte zur An- 70

wendung. Die Infektion erfolgte durch Bestäuben der Agaroberfläche mit Sporen des grünen Citrusschimmels (*Penicillium italicum*). Nach 8 Tagen Bebrütung bei 25° zeigte sich das in der Tabelle 2 angegebene Pilzwachstum, in der bedeutet:

- +++ eine tippige Myceldecke,
- ++ eine lückige Myceldecke,
- + nur vereinzelt kleine Mycelinseln,
- kein Mycel (Totalhemmung).

Tabelle 2
Wachstum von *Penicillium italicum*

bei Verwendung von R — N — O — X, worin

|
NO

R =	X =	Prozentgehalt der Wirkstoffmenge in der Wirkstofflösung		
		0,05	0,1	0,25
Cyclohexyl	Ammonium	—	—	—
Cyclohexyl	Calcium	—	—	—
Cyclohexyl	Kupfer	—	—	—
Cyclooctyl	Ammonium	+	—	—
Vergleich:				
Phenyl	Ammonium	+++	—	—
Phenyl	Kupfer	+++	++	++

Kontrolle ohne Wirkstoffzusatz: +++

Beispiel 4

Apfelsinen wurden in Wirkstofflösungen oder -dispersionen der in der Tabelle 3 angegebenen Gehalte getaucht, nach dem Antrocknen des Belages mit Sporen des grünen Citrusschimmels bestäubt und dann zur Ver- schärfung der Infektionsbedingungen in einer feuchten Kammer bei 25° gelagert. Der Befall der Früchte nach

25 8 Tagen ist in der Tabelle angegeben, entsprechend den Abstufungen:

- +++ geschlossene Myceldecke,
- ++ lückige Myceldecke,
- + vereinzelt Mycelinseln,
- (+)- wenige Spuren von Mycel,
- kein Mycel (Totalhemmung).

Tabelle 3
Wachstum von *Penicillium italicum*

bei Verwendung von R — N — O — X, worin

|
NO

R =	X =	Prozentgehalt der Wirkstoffmenge in der Wirkstofflösung		
		0,2	1	2
Cyclohexyl	Ammonium	+++	—	—
Cyclohexyl	Calcium	+++	—	—
Cyclohexyl	Kupfer	+++	—	—
Cyclooctyl	Ammonium	++	+	—
Vergleich:				
Phenyl	Ammonium	+++	++	(+)-
Phenyl	Kupfer	+++	+	(+)-

Kontrolle (Früchte in Wasser ohne Wirkstoff getaucht): +++

PATENTANSPRUCH:

60

Fungicide Mittel, gekennzeichnet durch einen Gehalt an N-Nitrosohydroxylaminen und/oder Salzen dieser Verbindungen der allgemeinen Formel

R — N — O — X

|
NO

worin R ein aliphatischer, araliphatischer oder cycloaliphatischer Rest ist und X Wasserstoff, ein Metall oder einen Ammoniumrest bedeutet.

THIS PAGE BLANK (USPTO)